

| | |
|---------------------|--|
| Requested document: | JP58118641 click here to view the pdf document |
|---------------------|--|

RADIATION SENSITIVE POSITIVE TYPE RESIST FOR FORMING FINEPATTERN

Patent Number: JP58118641
Publication date: 1983-07-14
Inventor(s): TADA TSUKASA; others: 01
Applicant(s): TOKYO SHIBAURA DENKI KK
Requested Patent: ☐ [JP58118641](#)
Application Number: JP19820000867 19820108
Priority Number(s):
IPC Classification: G03C1/72; G03C5/00; G03F7/10
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the titled positive type resist with superior radiation sensitivity, superior resolution and sufficient dry etching resistance by using a copolymer of methyl methacrylate with alkoxyalkyl methacrylate.

CONSTITUTION: A radiation sensitive positive type resist material made of a copolymer of $\geq 50\text{mol}\%$ methyl methacrylate with alkoxyalkyl methacrylate represented by the formula (where R is 1-10C alkoxyalkyl) is dissolved in a suitable solvent and applied to a support to form a resist film having 0.1-2 μm thickness and the film is cross-linked by heating. The desired part of this resist film is irradiated to draw a pattern, and by selectively removing the irradiated part by development, a resist pattern is formed. Thus, a high density resist pattern with high resolution and sufficient dry etching resistance is obtd. while saving the quantity of radiation.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—118641

⑬ Int. Cl.³
G 03 C 1/72
5/00
G 03 F 7/10

識別記号

庁内整理番号
7267—2H
7267—2H
7267—2H

⑭ 公開 昭和58年(1983)7月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 微細パターン形成用放射線ポジ型レジスト

⑯ 発明者 三浦明

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

⑰ 特 願 昭57—867

⑱ 出 願 昭57(1982)1月8日

⑲ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

⑳ 発 明 者 多田幸

川崎市幸区堀川町72番地

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

㉑ 代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

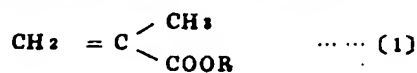
明 細 書

1. 発明の名称

微細パターン形成用放射線ポジ型レジスト

2. 特許請求の範囲

(1) メタルメタクリレートと一般式(1)にて表わされるアルコキシアルキルメタクリレートとの共重合体から成ることを特徴とする微細パターン形成用放射線ポジ型レジスト



(但し R は炭素数 1～10 のアルコキシアルキル基を示す。)

(2) 一般式(1)中の R が 1-メトキシ基、1-メトキシエチル基、1-メトキシプロピル基、2-メトキシエチル基である特許請求の範囲第1項記載の微細パターン形成用放射線ポジ型レジスト

3. 発明の詳細な説明

本発明は半導体、フォトマスク等を製造するための微細パターン形成に適した放射線感応ポジ型

レジストに関するものである。

従来、半導体、フォトマスクのパターン形成法としては、紫外線に感応するフォトリソレジストを用い、ウェットエッチング方式を利用する方法が広く実用化されているが、近年、固体素子の高密度化、高集積化の要請から、電子線、X線等の電離放射線によって露光してパターンを形成させ、反応性イオンエッチング等のドライエッチング方式を用いて行い微細加工技術が実用化されつつある。

この様な微細加工に用いられるレジストとしては、生産性よく高精度のレジストパターンを形成し、それをドライエッチングによって精度よく基板上に転写するという観点から、レジストが高感度高解像性をもつことに加えて、十分な耐ドライエッチング性を有することが要求される。

しかしながら、高い感度を有し、かつ十分な耐ドライエッチング性を有する放射線感応ポジ型レジストは未だに開発されていない。例えば高感度なポジ型電子線レジストとして知られているPBSは熱分解しやすくドライエッチング工程には使用

不能であり、典型的なポジ型電子線レジストであるPMMAも充分な耐ドライエッチング性を有してはいない。

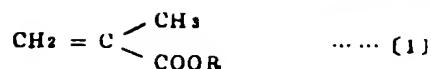
一方、Az-2400, Az-1350 (Shiplay社製)等のフォトリソレジストをドライエッチング用ポジ型電子線レジストとして用いることが報告されているが、これらのポジ型レジストは充分な耐ドライエッチング性を有するものの、30~50 μ C/cm²と低感度であり、電子線レジストとしての実用性に欠ける。

本発明は上記実情に鑑みなされたもので、特定の重合体を用いることによって、高い放射線感度と高い解像性を有し、かつ充分な耐ドライエッチング性を有するポジ型レジストを提供しようとするものである。

すなわち、本発明の放射線感応ポジ型レジスト材料は、メチルメタクリレートと一般式(1)にて表わされるアルコキシアルキルメタクリレートとの共重合体からなることを特徴とするものである。

料を用いてパターンを形成する方法を一例を示して説明する。

まず、上記放射線感応ポジ型レジスト材料をメチルセロソルブアセテート等の適当な溶媒に溶解してポジ型レジスト溶液を調製する。つづいて、このレジスト溶液を半導体基板或いはマスク基板上にスピンコート方式等により均一に塗布し、厚さ0.1~2 μ m程度のレジスト膜を形成する。なお、レジスト膜を形成するに際してプラズマ重合等のスピンコート方式以外の方式を用いてもよい。次に、形成させたレジスト膜を熱架橋させるに充分な温度で加熱処理を行って架橋させ、それによって有機溶剤に対して不溶化ないしは難溶化させ同時に耐ドライエッチング性を充分に高めた後、このレジスト膜の所望部分に放射線を照射してパターン描画を行う。このパターン描画手段としてはビームを走査すれば外部から容易にパターン形成が制御し得る電子線イオンビームを利用した直接パターン描画法、或いはレジスト膜と放射線源との間に所望のパターンを有するマスクを介在させ



(但しRは炭素数1~10のアルコキシアルキル基を示す。)

ここで、一般式(1)に於けるR、即ちアルコキシアルキル基としては、1-メトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-メトキシブチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-エトキシブチル基、2-メトキシエチル基、2-メトキシプロピル基、2-メトキシブチル基、2-エトキシエチル基、2-エトキシプロピル基、2-エトキシブチル基、3-メトキシプロピル基、4-メトキシブチル基、1-メトキシネオペンチル基等を挙げることが出来る。

なお、本発明においては、一般式(1)にて表わされる重合体にPBS, PMMA等のレジストを混合したもので、放射線感応ポジ型レジストを構成してもよい。

次に本発明の電離放射線感応ポジ型レジスト材

でパターン形成を行う電子線、X線等を利用した間接パターン描画法が採用し得る。次いで、パターン描画後の基板を、ディップないしはスプレー方式等のウェット現象処理もしくはガスプラズマ等を用いたドライ現像処理を施すことによってレジスト膜の放射線照射部のみを選択的に除去せしめてレジストパターンを形成する。

この様に、本発明の放射線感応ポジ型レジスト材料は適当な加熱処理によって容易に架橋反応をおこすため、加熱処理を施すことによって耐熱性耐ドライエッチング性、耐溶剤性の強いレジスト膜が得られ、また架橋した部分が放射線によって効率よく切断されるため照射領域対非照射領域の溶解速度比率が高く、その結果高い感度が得られるものと推定される。本発明のポジ型レジスト材料の分子量は塗布性を阻害しない程度、具体的には数万乃至数百万程度にすれば充分であり、特に高分子量化する必要はない。

従来よりこの様な熱架橋プロセスを用いる放射線感応ポジ型レジスト材料は例えばメチルメタク

リレート-メタクリロイルクロライド共重合体とメチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体との混合体をはじめいくつかが提案されているが、一般に通常のポジ型レジストに比べて解像性が劣り、また加熱処理での制御がむづかしくパターン形成に於ける再現性に乏しい場合が多かった。それに対し、本発明によるポジ型レジスト材料は高解像性レジスト PMMA (ポリメチルメタクリレート) の重合体単位であるメチルメタクリレートを含む共重合体であるため解像性に於て優れており、また加熱処理に際しても厳密な温度制御を行う必要はなく適当な温度範囲ならば同一の特性を再現性よく得ることができる極めて実用性の高いポジ型レジスト材料である。本発明のレジストは上述の如くメチルメタクリレートとアルコキシメタクリレートとの共重合体から成るものであるが PMMA と同様の高解像性を得るためにはアルコキシアルキルメタクリレートの共重合組成比率を 50 モル% 以下にすることが望ましい。

従って、本発明の放射線感応ポジ型レジスト材

料は取り扱いが簡単であり、本レジスト材料を用いることによって、従来よりも少ない放射線量でもって、解像性が高くかつ充分な耐ドライエッチング性を有する高密度レジストパターンを形成し得る効果を発揮できるものである。

次に本発明の実施例を説明する。

実施例 1

通常のラジカル重合によって合成したメチルメタクリレート-1-メトキシエチルメタクリレート共重合体(共重合組成比 70:30, 平均分子量 $M_v = 62.7 \times 10^4$) をメチルセロソルブアセテートで溶解して 10% のレジスト溶液を調製した。つづいてこのレジスト溶液をシリコンウェハー上に回転塗布して厚さ 0.5 μm のレジスト膜を形成した。つづいてこのレジスト膜を 200°C 60 分間加熱処理して架橋反応を誘起させ、溶剤に難溶性のレジスト膜とした。得られたレジスト膜の所望部分に加速電圧 20KV の電子線を照射してパターン描画を行った後、エチルセロソルブを現像液として現像処理を行い電子線照射部分を溶解除去せしめ、シリ

コンウェハー上にレジストパターンを形成した。

比較例 1 ~ 3

PMMA (ポリメチルメタクリレート)、AZ-2400 (Shiplay 社) PBS (ポリブテン-1-スルホン) を実施例 1 と同様にシリコンウェハー上に 0.5 μm の膜厚になる様にレジスト膜を形成し通常のブリーク処理を行った後、加速電圧 20KV の電子線を照射してパターン描画を行った。その後フェット現像処理を行ない、シリコンウェハー上にレジストパターンを形成させた。

しかして、本実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 に於ける電子線照射が施されたレジスト部分を完全に除去するのに要した照射量(電子線感度)を調べたところ、下記第 1 表の結果となった。

以下 余 白

第 1 表

| レ ジ ス ト | | 電子線感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$ at 20KV) |
|---------|---|--|
| 実施例 1 | メチルメタクリレート-1-メトキシエチルメタクリレート共重合体 (70:30) | 0.5 ~ 1.5 |
| 比較例 1 | PMMA | 40 ~ 100 |
| 比較例 2 | AZ-2400 | 20 ~ 80 |
| 比較例 3 | PBS | 1.6 ~ 4 |

上記第 1 表から明らかな如く、本発明のポジ型レジストは PMMA, AZ-2400 に比して一桁以上の高い感度を有し、高感度レジスト PBS と同等或いはそれ以上の感度を有することが確認された。

実施例 2 ~ 4

放射線感応レジストとして下記第 2 表に示すものを用いた以外、前記実施例 1 と同様な方法によってシリコンウェハー上に 3 種のレジストパターンを形成した。

しかして、本実施例 2 ~ 4 に於ける電子線照射が施されたレジスト部分を完全に除去するのに要した照射量を調べた。その結果を同第 2 表に併記した。

第 2 表

| 実施例 | レジスト | 平均分子量 M_v | 電子線感度 ($\mu C/cm^2$) |
|-----|---|--------------------|------------------------|
| 2 | メチルメタクリレート- 1-メトキシメチルメタ クリレート共重合体(72:22) | 61.8×10^4 | 1.0 ~ 1.5 |
| 3 | メチルメタクリレート- 1-メトキシプロピルメ タクリレート共重合体(60:40) | 50.2×10^4 | 0.8 ~ 2.0 |
| 4 | メチルメタクリレート- 2-メトキシエチルメタ クリレート共重合体(75:25) | 70.9×10^4 | 1.5 ~ 4.0 |

上記第2表から明らかな通り、本発明のポジ型レジストはいずれも高い感度を有するレジストであることが確認された。

実施例 5

メチルメタクリレート-1-メトキシエチルメタクリレートをCrマスク基板上に1 μm の膜厚になる様に塗布し、実施例1と同様な方法によってレジストパターンを形成した。次にNEVA DEM-451ドライエッチング装置を用い、得られたレジストパターンをマスクとしてCrのエッチングを行った。その際のエッチングはRdパワー150 W、エッチング圧力0.3 Torr、エッチングガス流量CC64

しかして実施例5~8、比較例4~6に於けるレジストのエッチング速度を調べたところ下記第3表に示す通りになった。

第 3 表

| | レジスト | エッチング速度 ($\mu m/min$) |
|------|---|-------------------------|
| 実施例5 | メチルメタクリレート-1-メトキシエチルメタクリレート共重合体(70:30) | 321 |
| 実施例6 | メチルメタクリレート-1-メトキシメチルメタクリレート共重合体(72:28) | 335 |
| 実施例7 | メチルメタクリレート-1-メトキシプロピルメタクリレート共重合体(60:40) | 300 |
| 実施例8 | メチルメタクリレート-2-メトキシエチルメタクリレート共重合体(75:25) | 350 |
| 比較例4 | PMMA | 536 |
| 比較例5 | AZ-2400 | 243 |
| 比較例6 | PBS | 5714 |

上記第3表から明らかな如く、本発明のポジ型レジストはいずれも、従来のポジ型電子線レジストPMMAに対し、約1.6倍、PBSに対し10倍以上の耐ドライエッチング性を有し、ある場合にはAZ-

70 SCCM、Air 90 SCCMのエッチング条件で行った。エッチング終了後酸素プラズマによってレジストを除去したところ高密度パターンがCrマスク上に高精度に転写されていることが確認された。

比較例 4~6

PMMA, AZ-2400, PBSの3種類のポジ型レジストをCrマスク基板上に1 μm の膜厚になる様に塗布し、比較例1~3と同様な方法でそれぞれのレジストパターンを形成した。その後、実施例5と同じ方法によってCrのドライエッチングを行った。

実施例 6~8

放射線感応ポジ型レジストとして、メチルメタクリレート-1-メトキシエチルメタクリレート共重合体(70:30)、メチルメタクリレート-1-メトキシメチルメタクリレート共重合体(22:72)、メチルメタクリレート-1-メトキシプロピルメタクリレート共重合体(60:40)、メチルメタクリレート-2-メトキシエチルメタクリレート共重合体(75:25)を用いた以外、前記実施例5と同様な方法によってCrのエッチングを行った。

2400 ポジ型フォトリソレジストに近い耐ドライエッチング性を有することが確認された。

なお、前記実施例1~4により得たレジストパターンはいずれも高解像度レジストPMMAと同程度の高解像性を示し、それぞれ微細かつ高精度のものであった。

以上詳述した如く、本発明によれば、放射線に対して極めて高感度で高い解像性を有し、同時に充分な耐ドライエッチング性と耐熱性を有する極めて実用性の高い微細パターン形成用放射線感応ポジ型レジストを提供できるものである。

代理人 弁理士 則 近 憲 佑
(ほか1名)